

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-264972

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)11月1日

D 06 M 13/38

B 05 D 7/00

7/24

B 29 D 30/40

6768-4L

B-8720-4F

Q-8720-4F

6949-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑮ 発明の名称 ゴム補強用繊維材料

⑯ 特 願 昭62-97603

⑰ 出 願 昭62(1987)4月22日

⑱ 発 明 者 四 元 敏 裕 東京都小平市小川東町3-4-9-411

⑲ 出 願 人 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 ゴム補強用繊維材料

2. 特許請求の範囲

1. ビスマレイミド化合物をゴムラテックス

100 に対し0.25~5の範囲内の混合比率(重量)で混合して成る、ゴムラテックスを主成分とするゴム系接着剤組成物が塗布され、しかる後熱処理されたことを特徴とするゴム補強用繊維材料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は空気入りタイヤ、コンベアベルト、ベルト、ホース等のゴム製品の補強用繊維材料に関するものであり、更に特にゴムとの耐熱接着性が改善されたゴム補強用繊維材料に関するものである。

(従来の技術)

タイヤ、コンベアベルト、ベルト、ホース、空気バネ等の物品の補強用材料としては、繊維材料がフィラメントチップ、コード、ケーブル、コー

ド織物または帆布の形で使用されているが、かかる補強目的を満足する為にはこの繊維材料がゴムと強固に結合することが重要なことであり、このことはゴム物品の製品寿命及びその製品の目的とする諸性能を左右すると行っても過言ではない。

そこで従来より、繊維材料とゴムとを接着させるためにレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂、ウレアーホルムアルデヒド樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂等の、繊維と結合力のある樹脂をゴムラテックスに分散させた接着剤が好適に使用されている。

これらの接着剤の使用方法は、繊維材料に接着剤を塗布し、熱処理を行ない接着剤を繊維と結合させた後、かかる繊維材料を配合ゴムに埋設して配合ゴムの加硫と同時に配合ゴムと繊維材料とを結合させるのが一般的である。この方法に用いられる接着剤はゴム加硫性接着剤と呼ばれている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、近年省エネルギーに鑑み、タイヤなどで軽量化の方向にあり従来にもまして製品

にかかる熱的入力、動歪入力が大きくなる傾向がある。そのため製品を構成する種々の部材の強度、モジュラス等の熱安定性及び疲労破壊寿命の向上が必要である。従って繊維材料-ゴム間の接着もかかる入力に対し充分に製品寿命が全うされるように安定かつ強固であることが要求される。

しかし、従来のレゾルシン-ホルムアルデヒドラテックスではレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂の量を増大させ繊維側とより強固に結合させようと試みても、ゴム側への結合力が低下し、またゴム側への結合力を増大させようとしても今度は繊維側への結合力が低下し、結局従来の接着剤では前述の要求性能を満足していなかった。

また、ゴム加硫性接着剤の他の欠点として、加硫温度によって接着力の変動が激しいことが挙げられる。すなわち、ゴム物品はその製品の目的とする諸性能を満足させるために低い温度で加硫したり、タイヤ等に見られるように厚みが大あるいは小であるような形状の不揃いな製品においては加硫時の熱のかかりかたが部分によってことな

たりし、製品の接着に不均一化が生じる。この結果、熱のかかりかたが不足する部分においてはセパレーション等のゴム-繊維間の接着に係わる故障が発生することがある。

タイヤ、コンベアベルトなどの製品がその使用に基づき寿命を終了するまでの間を保証すべく、市場での使用に基づく使用条件よりもはるかに苛酷な条件で促進試験を実施した場合、前述の故障は多発傾向にある。

以上のような見地から、繊維材料とゴム物品との接着に用いる接着剤には熱的、動的疲労性が良好であること、接着の加硫温度依存性が少ないことを必要としている。しかしながら、これらを満足している接着剤は未だ見出されていないのが現状である。

そこで本発明の目的は、上記問題点を解消し、被覆ゴムとの間に耐熱性に優れた強固な接着を生じ、かつ加硫温度依存性が少ないゴム補強用繊維材料を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は、前述の問題点を解決すべく鋭意検討した結果、特定の化合物を接着剤組成物に配合することにより従来品と比較して良好な性能が得られることを見出し本発明を達成するに至った。

すなわち、本発明は、ビスマレイミド化合物をゴムラテックス100 に対し0.25~5 の範囲内の混合比率(重量)で混合して成る、ゴムラテックスを主成分とするゴム系接着剤組成物が塗布され、しかる後熱処理されたことを特徴とするゴム補強用繊維材料に関するものである。

本発明に使用するビスマレイミド化合物としては例えば、

N,N'-エチレンビスマレイミド、
N,N'-ヘキサメチレンビスマレイミド、
N,N'-ドデカメチレンビスマレイミド、
N,N'-(2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレン)ビスマレイミド、
N,N'-(オキシ-ジプロピレン)ビスマレイミド、
N,N'-(アミノ-ジプロピレン)ビスマレイミド、
N,N'-(エチレン-ジオキシ-ジプロピレン)ビスマレイミド、

N,N'-(1, 4-シクロヘキシレン)ビスマレイミド、
N,N'-(1, 3-シクロヘキシレン)ビスマレイミド、
N,N'-(メチレン-1, 4-ジシクロヘキシレン)ビスマレイミド、
N,N'-(イソプロピリデン-1, 4-ジシクロヘキシレン)ビスマレイミド、
N,N'-(m-フェニレン)ビスマレイミド、
N,N'-(p-フェニレン)ビスマレイミド、
N,N'-(o-フェニレン)ビスマレイミド、
N,N'-(1, 3-ナフチレン)ビスマレイミド、
N,N'-(1, 4-ナフチレン)ビスマレイミド、
N,N'-(1, 5-ナフチレン)ビスマレイミド、
N,N'-(3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレン)ビスマレイミド、
N,N'-(3, 3'-ジクロール-4, 4'-ビフェニレン)ビスマレイミド、
N,N'-(2, 4-ピリジル)ビスマレイミド、
N,N'-(m-トリレン)ビスマレイミド、
N,N'-(4, 6-ジメチル-1, 3-フェニレン)ビスマレイミド、
N,N'-(4, 4'-ジフェニルメタン)ビスマレイミド、
N,N'-(4, 4'-ジフェニルエーテル)ビスマレイミド、
N,N'-(4, 4'-ジフェニルスルホン)ビスマレイミド、
N,N'-(4, 4'-ジフェニルジチオ)ビスマレイミド
等が挙げられる。

本発明におけるビスマレイミドはメチレンドナーを含有する樹脂を含むゴムラテックスと共に用いる接着剤組成物として使用する。メチレンドナーを含有する樹脂としてはレゾール型のレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂などのホルムアルデヒド樹脂を好適に使用できるが、最も好ましいものはアルカリ触媒下でレゾルシンとホルムアルデヒドとを反応させることにより得られるレゾルシン-ホルムアルデヒド(RF)初期縮合物である。また、必要に応じてノボラック型のホルムアルデヒド樹脂を併用しても良い。

ゴムラテックスへの添加の仕方は水に分散させてから行なう。任意のアニオン系界面活性剤を用いてボールミル、サンドミルなどの分散機により、水に分散させることができる。しかしながら、場合に応じては有機溶剤に溶解、あるいは分散させても良い。

尚、本発明においてはビスマレイミドのラテッ

クスに対する混合比率を 0.25 : 100 ~ 5 : 100 の範囲としたが、これはこの範囲において接着剤組成物を好適に利用でき、かつ優れた耐熱接着性等を発揮し得るからである。

以上のように構成した接着剤組成物液(以下接着液という)を繊維に付着せしめ、熱処理することにより本発明の接着剤処理繊維材料が得られる。このようにして得られた繊維材料は、未加硫の配合ゴムに埋設して加硫することによりゴムと強固に接着することができる。

接着液を繊維材料に塗布する方法は、接着液中に繊維材料を浸漬させて付着させる方法、ハケで塗布する方法、あるいはスプレーし塗布する方法などいずれの方法でも良く、その場に応じて適当な方法を選べば良い。

熱処理は少なくとも繊維材料ポリマーの T_g 以上、好ましくは 100℃以上、融解温度-20℃以下の温度で施すのが良い。一方、融解温度が 270℃を超えるかあるいは無い繊維については 250℃以下の温度で熱処理を行う。この理由は 250℃を超える

とゴムラテックスあるいは繊維材料が劣化するので好ましくないからである。

また本発明においては、被覆ゴムとしてビスマレイミド化合物を配合したゴム組成物を使用すると、繊維用接着剤と被覆ゴムとの相乗効果により飛躍的に接着性が向上するため、ゴム-繊維材料複合体を製造する際にはビスマレイミド化合物を配合したゴム組成物を使用するのが好ましい。このゴム組成物へのビスマレイミド化合物の好適配合量はゴム分 100重量部に対し 0.5~10重量部の範囲内である。この理由は 0.5重量部未満では接着改良効果が少なく、一方10重量部を越えるとゴム組成物自身が硬化してもろくなるため、複合材としての使用に耐え得ないからである。更にまた、かかるゴム組成物への硫黄の配合量は 0.5~10重量部の範囲内であるのが好ましい。これは、0.5重量部未満ではゴム加硫物性が悪く、一方10重量部を越えるとゴム組成物自身が硬化してもろくなり、いずれの場合も複合材としての使用に耐え得ないからである。

本発明における繊維材料としては、レーヨン、ビニロン、6-ナイロン、6,6-ナイロン、4,6-ナイロン等の脂肪族ポリアミド繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維に代表されるポリエステル繊維、パラフェニレンテレフタルイミドに代表される芳香族ポリアミド繊維、カーボン繊維及びガラス繊維に代表される無機繊維などのゴム製品の補強用途に使用される全ての繊維材料が挙げられる。

さらに、ポリエステル繊維、芳香ポリアミド繊維、無機繊維など繊維の重合、紡糸または後処理加工の段階においてエポキシ化合物、イソシアネート化合物で処理加工されたもの、あるいは電子線、マイクロ波、コロナ放電、プラズマ等であらかじめ繊維材料を前処理加工したものについても適用することができる。

また、かかる繊維材料はコード、ケーブル、フィラメント、フィラメントチップ、コード繊維、帆布等のいずれの形態でも良い。

(作 用)

ゴム組成物にビスマレイミド化合物を配合して耐熱性を改良する試みは、例えば特開昭61-238501号、特開昭61-14238号および特開昭61-166844号公報等に見られる如く既に知られている。しかし、これら公報に開示されたゴム組成物はコードとの接着改良を図るものではなく、従ってかかるゴム組成物を用いたゴム-繊維材料複合体は本発明の目的とする繊維との耐熱接着性において十分に改善がなされていない。

また、本発明と目的を同じくした接着剤処理繊維とゴムとの接着については「インターナショナルポリマーサイエンスアンドテクノロジー (International Polymer Science and Technology) 第11巻、第12号、第32頁(1984)」において、*m*-フェニレンビスマレイミドを3重量部配合したゴム組成物ではナイロンコードとの接着力が向上し、かつ100℃でも接着力が維持されていると発表されているが、これにはコードの接着処理の詳細につ

いてはまったく述べられていない。

一方ビスマレイミド化合物を繊維の処理に適用した例としては、特公昭39-10514号、特公昭53-37467号および特開昭60-99073号公報に開示されている如く、芳香族ポリアミド繊維の第1浴処理、つまりエポキシ化合物による処理においてエポキシ化合物と併用し、その後レゾルシン-ホルムアルデヒド/ラテックス (RFL) 接着剤で処理する方法があるが、この場合ビスマレイミド化合物適用の目的はエポキシ化合物の硬化にあり、実際の試験においてこれらが反応していることが判明している。従って、かかる方法により繊維を処理しても耐熱接着性の改良効果はなく、むしろ初期接着性を低下させる欠点を有している。

本発明は上述のビスマレイミド化合物を使用する従来技術とは本質的に異なるものであり、ビスマレイミド化合物を所定の混合比率でゴムラテックスに配合するものである。このような試みは本発明において初めてなされたものであって、これ

により接着剤処理繊維とゴムとの耐熱接着性が従来技術に比し大幅に向上することになるが、この効果は、ビスマレイミド化合物がゴムラテックスを架橋しその架橋物が耐熱性の優れた接着剤層を形成するためと考えられる。

尚、本発明者は更に一層の耐熱接着性の向上を図るべく種々検討した結果、前述の如く接着剤組成物にビスマレイミド化合物を使用すると同時にゴム組成物にも所定量のビスマレイミド化合物を配合すると、相乗効果により極めて優れた耐熱接着性を示すことも見出した。

以上述べた如く本発明のゴム補強用繊維材料は耐熱接着性に極めて優れているため、タイヤ、コンベアベルト、ホースおよび空気バネ等のあらゆるゴム製品に好適に使用できる。

(実施例)

次に本発明を実施例および比較例により説明する。

実施例1

繊維材料として6,6-ナイロンを用い、その121260dの原糸を下撚39回/10cm、上撚39回/10cmで撚り、撚り構造1260d/2のコードとした。

また、ビスマレイミド化合物として*N,N'*-(*m*-フェニレン)ビスマレイミドを使用し、下記組成の5%ビスマレイミド化合物水分散液を作成した。

ビスマレイミド化合物水分散液

	重量部
<i>N,N'</i> -(<i>m</i> -フェニレン)ビスマレイミド	25
リグニンスルホン酸ナトリウム	2.5
水	472.5
	500.0

このビスマレイミド化合物水分散液を用い下記組成の接着剤組成物液Aを作成した。

接着剤組成物液A

	重量部	固形分 (重量部)
ビスマレイミド水分散液(5%)	35.5	1.775
ビニルピリジーン-スチレン -ブタジエン三元共重合体 ゴムラテックス(41%)	433.15	177.6
R F 初期縮合物液(4.0%)	531.35	21.3
	1000.0	

尚、この接着剤組成物液A中のR F 初期縮合物液(4.0%) は下記配合により24時間熱成させて調製した。

R F 初期縮合物液

	重量部
水	488.51
レゾルシン	15.12
ホルマリン (37%)	16.72
苛性ソーダ (10%水溶液)	11.00
	531.35

次に、かかる接着剤組成物液Aに前記コードを浸漬し、次いでこのコードに 160℃×60秒の乾燥、更に

更に 235℃×60秒の高温熱処理を施し、接着剤加工したコードを得た。

コードのゴムに対する初期接着力は、接着剤加工ゴムコードを下記未加硫配合ゴム組成物aに埋め込み、155℃×30分、20kg/cm²の加圧下で加硫し、得られた加硫物からコードを掘り起こし、毎分30cmの速度でコードを加硫物から剥離させ、剥離抗力を測定して、これを初期接着力(kg/本)とした。また、高温下での接着力は、この初期接着力測定の方法において剥離抗力を120℃の雰囲気下で測定した以外は同様の方法で測定した。一方低温加硫時の接着力は加硫条件を125℃×100分にした以外は同様の方法で測定した。得られた結果を以下の第1表に示す。

配合ゴム組成物a

	重量部
天然ゴム	100
H A Fカーボンブラック	42
ステアリン酸	1.2
亜鉛華	5.0

老化防止剤

1,2-ジヒドロキシ-2,2,4 トリメチルキノリン	0.7
ジベンゾチアジール・ジスルフィド	0.6
N-オキシ・ジエチレン・ ベンゾチアジールスルフェンアミド	0.4
硫 費	2.8

実施例2

実施例1の6,6-ナイロンの代わりに4,6-ナイロンを用いた以外は実施例1と同様の方法により処理・評価を行った。得られた結果を第1表に示す。

実施例3

実施例1の6,6-ナイロンの代わりにケブラー繊維(商品名、デュポン社製ポリ(1,4-テレフタルアミド)繊維)を使用し、この1500d原糸を下撚32回/10cm、上撚32/10cmで撚り、撚りコードとした。

次にこのコードを下記組成の前処理液に浸漬し、次いでこのコードに 160℃×60秒の乾燥、更に

240℃×60秒の高温熱処理を施した後、実施例1記載の接着剤組成物液Aで処理し、その後は実施例1と同様の方法により処理・評価を行った。

前処理液

	重量部
ジグリセロールトリグリシジル エーテル	1.20
ナトリウムジオクチルスルホ サクシネート(70%)	0.02
苛性ソーダ(10%水溶液)	0.14
水	98.14
	100.0

得られた結果を第1表に示す。

実施例4

実施例3のケブラー繊維の代わりにポリエチレンテレフタレート繊維を使用し、この1500dの原糸を下撚40回/10cm、上撚40回/10cmで撚り、撚り構造1500d/2のコードとした以外は実施例3と同様の方法により処理・評価を行った。得られた結果を第1表に示す。

比較例 1～4

夫々実施例 1～4 で用いた接着剤組成物液 A からビスマレイミド水分散液を除去した下記組成の接着剤組成物液 B を用いた以外は夫々実施例 1～4 と同様の方法により処理・評価を行った。

接着剤組成物液 B

	重量部	固形分 (重量部)
ビニルピリジーン-スチレン -ブタジエン三元共重合体 ゴムラテックス	433.15	177.6
R F 初期縮合物液	531.35	21.3
水	35.5	
	1000	

得られた結果を第 1 表に示す。

実施例 5～9

実施例 1 の N,N'-(m-フェニレン)ビスマレイミドの代わりに N,N'-エチレンビスマレイミド、N,N'-(1,4-シクロヘキシレン)ビスマレイミド、N,N'-(1,4-ナフチレン)ビスマレイミド、N,N'-(2,4-ピリジル)ビスマレイミド、N,N'-(4,4-ジフェニルエーテル)

ビスマレイミドを夫々使用した以外は実施例 1 同様の方法により処理・評価を行った。得られた結果を第 1 表に示す。

実施例 10～13, 比較例 5

実施例 3 におけるビスマレイミド化合物のゴムラテックスに対する混合比率を夫々 0.25/100, 2/100, 2.5/100, 5/100, 6.5/100 に代えた以外は実施例 1 と同様の方法により処理・評価を行った。得られた結果第 1 表に示す。

比較例 6

繊維材料としてケブラー繊維を使用し、この 1500d の原糸を下燃 32 回/10cm、上燃 32 回/10cm で燃り、燃りコードとした。

次にこの燃りコードを前記ビスマレイミド化合物水分散液と前記前処理液とを下記の組成：

ビスマレイミド水分散液	19.4
前処理液	80.6
	100.0

(ビスマレイミド化合物/エポキシ化合物=1/1
(重量比))

で混合した前処理液に浸漬し、次いでこのコードに 160℃×60秒の乾燥、更に 240℃×60秒の高温熱処理を施した。このようにして前処理したコードを、前記接着剤組成物液 A からビスマレイミド水分散液を除去した前記接着剤組成物液 B を用いて処理した以外は実施例 1 と同様の方法により処理・評価を行った。得られた結果を第 1 表に示す。

第 1 表

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
ビスマレイミド種	N,N'-(m-フェニレン) ビスマレイミド	N,N'-(m-フェニレン) ビスマレイミド	N,N'-(m-フェニレン) ビスマレイミド	N,N'-(m-フェニレン) ビスマレイミド	N,N'-エチレン ビスマレイミド	N,N'-(1,4-シクロヘキセン) ビスマレイミド	N,N'-(1,4-ナフ) ビスマレイミド
繊維種	6,6-ナイロン	4,6-ナイロン	ポリ(1,4-テレフタルアミド)	ポリエチレン テレフクレート	6,6-ナイロン	6,6-ナイロン	6,6-ナイロン
混合量 ビスマレイミド / グラックス	1/100	1/100	1/100	1/100	1/100	1/100	1/100
初期接着力	2.88	2.90	3.20	3.24	2.76	2.80	2.85
高温下での接着力	1.82	1.68	1.82	1.86	1.68	1.72	1.76
低温加硫接着力	2.52	2.44	2.56	2.32	2.44	2.32	2.38

	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
ビスマレイミド種	N,N'-(2,4-ビスマレイミド)	N,N'-(4,4'-ビスマレイミド)	N,N'-(m-フェニレン) ビスマレイミド	N,N'-(m-フェニレン) ビスマレイミド	N,N'-(m-フェニレン) ビスマレイミド	N,N'-(m-フェニレン) ビスマレイミド
繊維種	6,6-ナイロン	6,6-ナイロン	ポリ(1,4-テレフタルアミド)	ポリ(1,4-テレフタルアミド)	ポリ(1,4-テレフタルアミド)	ポリ(1,4-テレフタルアミド)
混合量 ビスマレイミド / グラックス	1/100	1/100	0.25/100	2/100	2.5/100	5/100
初期接着力	2.66	2.84	3.10	3.18	3.12	3.00
高温下での接着力	1.68	1.84	1.52	1.84	1.74	1.58
低温加硫接着力	2.30	2.48	2.22	2.50	2.32	1.86

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
ビスマレイミド種	—	—	—	—	N,N'-(m-フェニレン) ビスマレイミド	N,N'-(m-フェニレン)* ビスマレイミド
繊維種	6,6-ナイロン	4,6-ナイロン	ポリ(1,4-テレフタルアミド)	ポリエチレン テレフクレート	ポリ(1,4-テレフタルアミド)	ポリ(1,4-テレフタルアミド)
混合量 ビスマレイミド / グラックス	0/100	0/100	0/100	0/100	6.5/100	1/100
初期接着力	2.50	2.52	2.92	2.95	2.86	2.34
高温下での接着力	1.21	1.30	1.12	1.32	1.08	0.66
低温加硫接着力	1.40	1.44	1.56	1.52	1.06	1.08

* 前処理液と混合して使用する従来法

第 1 表に示す測定結果より次のことが確かめられた。

まず実施例 1～4 と比較例 1～4 とを比較すると、ビスマレイミド化合物を所定量配合した接着剤組成物で処理した本発明の繊維材料は、ビスマレイミド化合物を配合していない接着剤組成物で処理した繊維材料に比し各接着力が繊維種に関係なく著しく向上していることが分かる。

また実施例 5～9 より、本発明に使用するビスマレイミド化合物は一種に限定されるべきものではないことが分かる。

更に実施例 10～13 および比較例 5 より本発明で使用するビスマレイミド化合物のゴムラテックスに対する混合比率は 0.25/100 ～ 5/100 の範囲内とすべきであることが分かる。

更にまた比較例 6 より、従来技術の如く繊維材料をエポキシ化合物とビスマレイミド化合物で前処理し、しかる後に通常の接着剤処理を行った場合は、本発明ほど各接着力の向上が図れないことが確認された。

次に以下に示す実施例および比較例は、ゴム組成物にもビスマレイミド化合物配合した場合における効果を確認するために行ったものである。

前記配合ゴム組成物 a に N,N'-(m-フェニレン)ビスマレイミドを 2.0 重量部配合したものを以下、配合ゴム組成物 b とする。

実施例 14

実施例 1 の配合ゴム a の代わりに配合ゴム b を用いた以外は実施例 1 と同様の方法により処理・評価を行った。得られた結果を以下の第 2 表に示す。

実施例 15

実施例 14 の 6,6-ナイロンの代わりに 4,6-ナイロンを用いた以外は実施例 14 と同様の方法により処理・評価を行った。得られた結果を以下の第 2 表に示す。

実施例 16

実施例 14 の 6,6-ナイロンの代わりにレーヨン繊維を用い、この 1650d の原糸を上燃、下燃共に 50 回/cm で然り、1650d/2 の然り構造のコード

とし、高温熱処理を 160℃×60秒とした以外は実施例14と同様の方法により処理・評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

実施例17, 18

実施例3および4において夫々配合ゴム組成物aの代わりに配合ゴム組成物bを用いた以外は実施例3および4と同様の方法により処理・評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

実施例19

繊維材料としてポリエチレンテレフタレート of 1500d の原糸を上燃、下燃共に40回/10cmで燃り、燃り構造 1500d/2 の燃りコードとした。

次に、このコードを下記組成の接着剤組成物液Cに浸漬し、次いでこのコードに 160℃×60秒の乾燥、更に 235℃×60秒の熱処理を施し、接着加工したコードを得た。これ以降は実施例14と同様の方法により処理・評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

とを固形分比で20:100に混合したところモノマー含有量10.8%であったが、その中から、固形分で18部取り出し9部の28%アンモニア水を加えて、変性RF樹脂液とした。

尚、RFL液は下記組成に調製して48時間以上熟成したものである。

	重量部
水	518.8
レゾルシン	11.0
ホルマリン (37%)	16.2
水酸化アンモニウム (28%)	10.0
ジビニルビリジーン-スチレン-ブタジエン三元共重合体 ゴムラテックス (41%)	244.0

比較例7

実施例14の接着剤組成物液Aの代わりに接着剤組成物液Bを用いた以外は実施例14と同様の方法により処理・評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

接着剤組成物液C

	重量部
ビスマレイミド水分散液 (5%) (実施例1と同じもの)	2.0
変性RF樹脂液 (15%)	50.0
RFL液	48.0
	100.0

ここで変性RF樹脂液は下記の方法により作成した。

- (1) コルベン中で 110部のレゾルシンを 500部のトルエンに溶解し、25℃の温度で35部の一塩化イオウを攪拌しながら3時間かけて滴下した後、24時間静置減圧下でトルエンを除去、粘稠なレゾルシンポリサルファイド(A)を得た。
- (2) レゾルシン 110部、シュウ酸0.62部および水 248部をコルベン中に仕込み、60℃で攪拌しながら37%ホルマリン50部を1時間かけて滴下し、更に1時間攪拌し、レゾルシン過多レゾルシン-ホルムアルデヒド縮合物(B)を得た。
- (3) レゾルシンポリサルファイド(A) とレゾルシン過多レゾルシン-ホルムアルデヒド縮合物(B)

実施例20~24

実施例17のビスマレイミド水分散液中のN,N'-(m-フェニレン)ビスマレイミドの代わりにN,N'-エチレンビスマレイミド、N,N'-(1,4-シクロヘキシレン)ビスマレイミド、N,N'-(1,4-ナフチレン)ビスマレイミド、N,N'-(2,4-ビリジル)ビスマレイミド、N,N'-(4,4'-ジフェニルエーテル)ビスマレイミドを夫々使用した以外は実施例17と同様に処理・評価を行った。

実施例25~28, 比較例8

実施例17において、繊維材料用接着剤物液中のビスマレイミド化合物のゴムラテックスに対する混合比率を夫々0.25/100, 2/100, 2.5/100, 5/100, 6.5/100に代えた以外は実施例17と同様の方法により処理・評価を行った。得られた結果を第2表に示す。

第 2 表

	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19
ビスマレイミド種	N,N'-(m-フェニレン) ビスマレイミド	N,N'-(m-フェニレン) ビスマレイミド	N,N'-(m-フェニレン) ビスマレイミド	N,N'-(m-フェニレン) ビスマレイミド	N,N'-(m-フェニレン) ビスマレイミド	N,N'-(m-フェニレン) ビスマレイミド
繊維種	6,6-ナイロン	4,6-ナイロン	レーヨン	ポリ(1,4-テレ フタルアミド)	ポリエチレン テレフタレート	ポリエチレン テレフタレート
混合量 ビスマレイミド / ラテックス	1/100	1/100	1/100	1/100	1/100	1/100
初期接着力	3.10	3.12	3.36	3.24	3.20	2.98
高温下での接着力	2.22	2.12	2.32	2.26	2.28	2.18
低温加硫接着力	2.90	2.86	3.10	3.00	3.04	2.78

	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25
ビスマレイミド種	N,N'-エチレン ビスマレイミド	N,N'-(1,4-シ クロヘキレン) ビスマレイミド	N,N'-(1,4-シ クロヘキレン) ビスマレイミド	N,N'-(1,4-シ クロヘキレン) ビスマレイミド	N,N'-(1,4-シ クロヘキレン) ビスマレイミド	N,N'-(m-フェニレン) ビスマレイミド
繊維種	ポリ(1,4-テレ フタルアミド)	ポリ(1,4-テレ フタルアミド)	ポリ(1,4-テレ フタルアミド)	ポリ(1,4-テレ フタルアミド)	ポリ(1,4-テレ フタルアミド)	ポリ(1,4-テレ フタルアミド)
混合量 ビスマレイミド / ラテックス	1/100	1/100	1/100	1/100	1/100	0.25/100
初期接着力	3.26	3.24	3.20	3.18	3.30	3.18
高温下での接着力	2.28	2.22	2.30	2.18	2.26	2.18
低温加硫接着力	3.08	3.02	2.96	2.98	3.03	2.95

	実施例26	実施例27	実施例28	比較例7	比較例8
ビスマレイミド種	N,N'-(m-フェニレン) ビスマレイミド	N,N'-(m-フェニレン) ビスマレイミド	N,N'-(m-フェニレン) ビスマレイミド	—	N,N'-(m-フェニレン) ビスマレイミド
繊維種	ポリ(1,4-テレ フタルアミド)	ポリ(1,4-テレ フタルアミド)	ポリ(1,4-テレ フタルアミド)	6,6-ナイロン	ポリ(1,4-テレ フタルアミド)
混合量 ビスマレイミド / ラテックス	2/100	2.5/100	5/100	0	6.5/100
初期接着力	3.22	3.16	3.00	2.52	2.84
高温下での接着力	2.24	2.20	2.18	1.36	1.62
低温加硫接着力	3.04	3.00	2.92	1.52	2.40

第2表に示す測定結果より次のことが確認され
た。

先ず実施例14～19より、本発明のゴム補強用織
維材料をビスマレイミド化合物を所定量配合した
ゴム組成物に埋め込んだ場合には、相乗効果によ
り著しく各接着力が繊維種に無関係に向上するこ
とが分かる。しかし比較例7より、ゴム組成物の
みにビスマレイミド化合物を使用した場合には本
発明程各接着力の向上が図れないことも分かる。

また実施例20～28および比較例8からは、前記
実施例5～13および比較例5と同様のことがいえ
ることが確認された。

実施例29～47

実施例3の配合ゴム組成物aの代わりに以下の
第3表に示す配合割合（重量部）のゴム組成物を
使用した以外は実施例3と同様に処理・高温接着
力の評価を行った。得られた結果を第3表に併記
する。

第 3 表

実 施 例 No	2 9	3 0	3 1	3 2	3 3	3 4	3 5	3 6	3 7	3 8
天然ゴム	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ポリブタジエンゴム (BR 01)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
スチレン-ブタジエンゴム (SBR 1500)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
HAFカーボンブラック	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
亜 鉛 華	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ステアリン酸	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
プロセス油	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
老化防止剤 (1,2-ジヒドロ -2,2,4-トリメチルキノリン)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
加硫促進剤 ジベンゾチアジルジサルファイド	0.6	0.6	0.6	1.0	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	—
N-オキシジエチレン-ベンゾチアジル -2-スルフェンアミド	0.4	0.4	0.4	—	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	—
シクロヘキシル-ベンゾチアジル スルフェンアミド	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.8
ジシクロヘキシル-ベンゾチアジル スルフェンアミド	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
硫 黄	2.8	2.8	2.8	—	1.0	6.0	6.0	6.0	6.0	2.8
N,N'-m-フェニレンビスマレイミド	1.0	3.0	9.0	4.0	3.0	—	1.5	3.0	6.0	2.0
N,N'-ヘキサメチレンビスマレイミド	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N,N'-エチレンビスマレイミド	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N,N'-p-フェニレンビスマレイミド	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N,N'-4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
高温下での接着力	2.20	2.22	2.00	1.62	2.32	1.80	2.16	2.12	2.08	2.18

第 3 表 (つづき)

実 施 例 No	3 9	4 0	4 1	4 2	4 3	4 4	4 5	4 6	4 7
天然ゴム	100	100	80	100	100	100	100	100	100
ポリブタジエンゴム (BR 01)	—	—	—	—	—	—	—	—	20
スチレン-ブタジエンゴム (SBR 1500)	—	—	20	—	—	—	—	—	—
HAFカーボンブラック	42	42	45	42	42	42	42	42	42
亜 鉛 華	5.0	5.0	7.5	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ステアリン酸	1.2	1.2	2.0	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
プロセス油	—	—	12.0	—	—	—	—	—	—
老化防止剤 (1,2-ジヒドロ -2,2,4-トリメチルキノリン)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
加硫促進剤 ジベンゾチアジルジサルファイド	0.6	0.6	0.3	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	—
N-オキシジエチレン-ベンゾチアジル -2-スルフェンアミド	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	—
シクロヘキシル-ベンゾチアジル スルフェンアミド	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ジシクロヘキシル-ベンゾチアジル スルフェンアミド	—	—	—	—	—	—	—	—	0.8
硫 黄	12.0	2.8	3.0	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
N,N'-m-フェニレンビスマレイミド	2.0	11.0	2.0	2.0	—	—	—	—	3.0
N,N'-ヘキサメチレンビスマレイミド	—	—	—	—	2.0	—	—	—	—
N,N'-エチレンビスマレイミド	—	—	—	—	—	2.0	—	—	—
N,N'-p-フェニレンビスマレイミド	—	—	—	—	—	—	2.0	—	—
N,N'-4,4'-ジフェニルメタンビスマレイミド	—	—	—	—	—	—	—	3.0	—
高温下での接着力	1.84	1.90	2.36	2.24	2.26	2.30	2.28	2.18	2.30

第3表に示す各実施例の測定結果より、本発明のゴム補強繊維材料を適用することのできるゴム組成物は特に限定されるべきものではないことが分かる。

(発明の効果)

以上説明してきたように、本発明のゴム補強用繊維材料においては、被覆ゴムとの間に優れた接着の耐熱性、機械的疲労性および加硫温度依存性を付与することができるという効果が得られる。また、被覆ゴムにも所定量のビスマレイミド化合物を配合した場合には、接着剤組成物との相乗効果により更に優れた耐熱接着性を付与することができるという効果が得られる。

従って、本発明のゴム補強用繊維材料はタイヤ、コンベアベルト、ホースおよび空気バネ等のあらゆるゴム製品に好適に使用することができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.